

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151081

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-372592

(71)Applicant : SANTOKU CORP

(22)Date of filing : 07.12.2000

(72)Inventor : FUJIWARA SATORU
YOSHIKAWA KENJI
ONO SHIGERU
MUROTA TADATOSHI

(30)Priority

Priority number : 2000259444
2000259532Priority date : 29.08.2000
29.08.2000Priority country : JP
JP**(54) POSITIVE POLE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive pole active material for non-aqueous electrolytic liquid secondary battery, in which increasing of capacity is possible, its manufacturing method, and the non-water electrolysis liquid secondary battery, by improving load characteristic in the non-aqueous electrolytic liquid secondary battery effectively.

SOLUTION: It has the positive pole that contains the positive pole active material for non-aqueous electrolytic liquid secondary battery containing an oxide (X) or a composite oxide, which contains Li and contains at least one kind of transition elements of Co, Ni, Mn, and Fe, and an oxide (Y) expressed with LiLnO_2 (Ln: Y, Sc, and at least one kind of rare earth metal of 3 valency), its manufacturing method and the positive electrode active material powder containing the above positive electrode active material for non-aqueous electrolytic liquid secondary batteries, a negative electrode, and electrolytic liquid.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-151081

(P2002-151081A)

(43)公開日 平成14年 5 月24日 (2002. 5. 24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-372592(P2000-372592)

(22)出願日 平成12年12月 7 日(2000. 12. 7)

(31)優先権主張番号 特願2000-259444(P2000-259444)

(32)優先日 平成12年 8 月29日(2000. 8. 29)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-259532(P2000-259532)

(32)優先日 平成12年 8 月29日(2000. 8. 29)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000176660

株式会社三徳

兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 丁目14番34
号

(72)発明者 藤原 哲

兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 -14-34
株式会社三徳内

(72)発明者 吉川 研次

兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 -14-34
株式会社三徳内

(74)代理人 100081514

弁理士 酒井 一 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液 2 次電池用正極活物質、その製造方法及び非水電解液 2 次電池

(57)【要約】

【課題】非水電解液 2 次電池における負荷特性を有効に改善し、高容量化が可能な非水電解液 2 次電池用正極活物質、その製造方法及び非水電解液 2 次電池を提供すること。

【解決手段】Li を含有し、且つCo、Ni、Mn、Fe の少なくとも 1 種の遷移元素を含む酸化物(X)又は複合酸化物と、LiLnO₂(Ln:Y、Sc、3 価の希土類金属の少なくとも 1 種)で表される酸化物(Y)とを含む非水電解液 2 次電池用正極活物質、その製造方法及び、前記非水電解液 2 次電池用正極活物質を含む正極活物質粉末を有する正極と、負極と、電解液とを備える非水電解液 2 次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを含有し、且つCo、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含む酸化物(X)又はそれらの複合酸化物と、 $LiLnO_2$ (式中、Lnはイットリウム、スカンジウム及び3価の希土類金属からなる群より選択される少なくとも1種を示す。)で表される酸化物(Y)とを含むことを特徴とする非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項2】 酸化物(Y)が、酸化物(X)の粒子表面に分散して存在した形態の酸化物(X)及び酸化物(Y)を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項3】 酸化物(X)及び酸化物(Y)の複合体粒子を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項4】 複合体粒子が、酸化物(X)と酸化物(Y)との表面化合物を含む請求項3記載の非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項5】 $LiLnO_2$ のLnが、Smのイオン半径以下のイオン半径を有する3価の希土類金属を含む請求項1～4のいずれか1項記載の非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項6】 酸化物(Y)の含有割合が0.01～20質量%である請求項1～5のいずれか1項記載の非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項7】 酸化物(Y)の平均粒子径が1 μ m以下である請求項1～6のいずれか1項記載の非水電解液2次電池用正極活物質。

【請求項8】 リチウムを含有し、且つCo、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含む酸化物(X)、これらの複合酸化物又はそれらの原料成分と、 $LiLnO_2$ (式中、Lnはイットリウム、スカンジウム及び3価の希土類金属からなる群より選択される少なくとも1種を示す。)で表される酸化物(Y)又はそれらの原料成分とを、バインダーと共に造粒又は成形する工程(A)と、工程(A)で得られた造粒物又は成形体を、該造粒物又は成形体中に含まれるLi化合物の少なくとも一部が溶融する温度であって、且つ600～800℃の温度で保持する工程(B)と、工程(B)の後、該工程(B)における保持温度より高く、且つ800～1100℃の温度で保持する工程(C)とを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液2次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記工程(A)において、造粒物の平均粒子径が3～20 μ mとなるように造粒、若しくは成形体の平均厚さが3～20 μ mとなるように成形することを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 前記工程(B)の保持時間が10～300分間であり、且つ前記工程(C)の保持時間が10～9

00分間である請求項8又は9記載の製造方法。

【請求項11】 正極活物質粉末を有する正極と、負極と、電解液とを備え、該正極活物質粉末が、請求項1～7のいずれか1項記載の非水電解液2次電池用正極活物質であることを特徴とする非水電解液2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水溶液を電解質とした二次電池における、負荷特性を有効に改善し、高容量化が可能な非水電解液2次電池用活物質、その製造方法及びそれを用いた非水電解液2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラ、携帯型CD、携帯電話、PDAやノートパソコン等の携帯用電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進んでいる。これらの携帯用電子機器の電源には、高容量かつ重負荷特性の優れた安全性の高い二次電池が必要とされている。このような目的に合致した二次電池としてシール鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池が使用されてきたが、よりエネルギー密度の高い電池としてニッケル水素蓄電池や非水電解液二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化に至っている。リチウムイオン二次電池は、正極活物質として、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属との複合酸化物を用い、負極活物質にリチウムイオンを挿入・脱挿入できる炭素等の炭素質材料を用いた二次電池であり、ニッケル水素蓄電池等に比べて容量が大きく、また電圧が高いという特徴を持っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオン二次電池は、上記のような長所を持つ反面、Ni/MH電池やNi/Cd電池に比べ高負荷特性が劣るという欠点を持っている。その特性改善のために正極活物質中の導電剤を増加、正極活物質を構成する元素として他の元素、例えばAl等の添加、正極活物質の微粒化等が検討されているが、いずれの場合も電池容量の低下を招く。

【0004】従って、本発明の目的は、非水電解液2次電池における負荷特性を有効に改善し、高容量化が可能な非水電解液2次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することにある。本発明の別の目的は、優れた放電容量が得られる非水電解液2次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、リチウムを含有し、且つCo、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含む酸化物(X)又はそれらの複合酸化物と、 $LiLnO_2$ (式中、Lnはイットリウム、スカンジウム及び3価の希土類金属からなる群より選択される少なくとも1種を示す。)で表される酸化物(Y)とを含むことを特徴とする非水電解液2次電池用正極活物質が提供される。また本発明によ

れば、リチウムを含有し、且つCo、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含む酸化物(X)、これらの複合酸化物又はそれらの原料成分と、 $LiLnO_2$ (式中、Lnはイットリウム、スカンジウム及び3価の希土類金属からなる群より選択される少なくとも1種を示す。)で表される酸化物(Y)又はそれらの原料成分とを、バインダーと共に造粒又は成形する工程(A)と、工程(A)で得られた造粒物又は成形体を、該造粒物又は成形体中に含まれるLi化合物の少なくとも一部が熔融する温度であって、且つ600~800℃の温度で保持する工程(B)と、工程(B)の後、該工程(B)における保持温度より高く、且つ800~1100℃の温度で保持する工程(C)とを含むことを特徴とする上記非水電解液2次電池用正極活物質の製造方法が提供される。更に本発明によれば、正極活物質粉末を有する正極と、負極と、電解液とを備え、該正極活物質粉末が、上記非水電解液2次電池用正極活物質であることを特徴とする非水電解液2次電池が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の非水電解液2次電池用正極活物質(以下、本発明の正極活物質という)は、リチウムを含有し、且つCo、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも1種の遷移元素を含む酸化物(X)又はそれらの複合酸化物と、 $LiLnO_2$ (式中、Lnはイットリウム、スカンジウム及び3価の希土類金属からなる群より選択される少なくとも1種を示す。)で表される酸化物(Y)とを含む。前記 $LiLnO_2$ 中のLnにおける3価の希土類金属は特に限定されないが、本発明の所望の効果をより良好なものとするために、Sm、Yb、Gd、Er等の、Smのイオン半径以下のイオン半径を有する3価の希土類金属を含むことが好ましい。

【0007】本発明の正極活物質において前記酸化物(Y)は、酸化物(X)におけるリチウム(Li)の出入れを円滑に行わせる働きを有し、負荷特性向上及び放電容量向上に寄与するものと考えられる。即ち、充電反応時において、酸化物(X)中のLiが酸化物(Y)を介して Li^+ に、また放電反応時には電解液中の Li^+ が酸化物(Y)上で還元され、酸化物(X)中へと拡散していくために負荷特性の向上及び高放電容量化が可能になるものと思われる。更に、酸化物(Y)が酸化物(X)の粒子表面に分散して存在した形態の粒子や、酸化物(X)と酸化物(Y)との複合体粒子を存在させることにより、非水電解液との親和性が向上し、負荷特性の向上及び高放電容量化が可能になるものと思われる。

【0008】本発明の正極活物質において、前記酸化物(X)及び酸化物(Y)は、各粒子の混合物の形態、各一次粒子が二次粒子となった形態等を含む。またこれらの形態の粒子に加えて、酸化物(X)及び酸化物(Y)の複合体粒子を含んでいても良い。前記各粒子の混合物の形態と

しては、酸化物(Y)が、酸化物(X)の粒子表面に分散して存在した形態であることが所望の効果をより向上させるために好ましい。更に、前記複合体粒子は、酸化物(X)と酸化物(Y)との表面化合物であることが好ましく、特に、酸化物(Y)が酸化物(X)の表面に化学結合している形態が好ましい。

【0009】前記酸化物(X)又はそれらの複合酸化物としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ や、 $LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 等の $LiCo_xNi_{(1-x)}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$)で表される酸化物等が挙げられる。本発明において、酸化物(X)及び酸化物(Y)の合計量に対する酸化物(X)の含有割合は、非水電解液2次電池とした際の放電容量を確保するために、60質量%以上、好ましくは80~99.99質量%、特に好ましくは90~99質量%である。この際、本発明の正極活物質が酸化物(X)と酸化物(Y)との複合酸化物を含む場合には、該複合酸化物中における酸化物(X)に相当する割合を酸化物(X)の含有割合に含めることにする。

【0010】酸化物(Y)としての $LiLnO_2$ のLnは、イットリウム、スカンジウム及び3価の希土類金属からなる群より選択された少なくとも1種を含む組成であれば如何なる組合せであっても良いが、上述のとおり、3価の希土類金属を含むことが好ましく、さらにはイオン半径がSmのイオン半径以下である3価の希土類金属を含むことが好ましい。酸化物(Y)としては、例えば、 $LiYO_2$ 、 $LiScO_2$ 、 $LiYbO_2$ 、 $LiSmO_2$ 、 $LiGdO_2$ 、 $LiCeO_2$ 、 $LiDyO_2$ 、 $LiLuO_2$ 等が挙げられるがこれらに限定されない。

【0011】本発明において、酸化物(X)及び酸化物(Y)の合計量に対する酸化物(Y)の含有割合は、非水電解液2次電池とした際の放電容量を良好にするために、0.01~40質量%、特に0.01~20質量%、更には0.1~10質量%、更に0.5~3質量%であることが好ましい。0.01質量%未満では所望の効果が得られないので好ましくない。また、20質量%を超える場合は活物質の利用効率の向上よりも活物質の減少による容量低下が生じる恐れがあるので上限は20質量%とすることが望ましい。この際、本発明の正極活物質が酸化物(X)と酸化物(Y)との複合酸化物を含む場合には、該複合酸化物中における酸化物(Y)に相当する割合を酸化物(Y)の含有割合に含めることにする。

【0012】本発明の正極活物質において、前記酸化物(X)、酸化物(Y)及び複合体粒子の粒径は、その1次粒子の90%以上の粒子径が1μm以下、特に0.1~0.5μmであり、かつ該1次粒子の集合体である2次粒子の平均粒径が5~15μmの範囲であることが好ましい。特に、酸化物(Y)の粒子径は、放電容量を大きくするためにその平均粒径が1μm以下とすることが好ましい。酸化物(Y)の粒子径が大きくなるにつれその添加

効果は減少する。即ち、酸化物(Y)中のLiの拡散が問題になり、添加効果が低下するものと考えられる。1次粒子の粒子径が0.1 μm 未満では粒子の表面活性が強すぎて電解液の分解を抑制する効果が得られない恐れがあるので好ましくない。一方、2次粒子の平均粒径が5 μm 未満では、電極作成時のハンドリングが悪く、15 μm を超えると電極を均一に作成することが困難になるため好ましくない。このような1次粒子及び2次粒子の含有割合は、特に限定されず、その粒径が前記範囲であれば良い。

【0013】本発明の正極活物質には、酸化物(X)、酸化物(Y)及び複合体粒子の他に、本発明の所望の目的を損なわない範囲で他の成分が含まれていても良く、また各構成成分において、製造時等に伴う不可避成分等が含まれていても良い。

【0014】本発明の正極活物質の製造方法は、上記本発明の正極活物質が得られれば特に限定されない。例えば、前記酸化物(X)、これらの複合酸化物又はそれらの原料成分と、前記酸化物(Y)又はそれらの原料成分とを、バインダーと共に造粒又は成形する工程(A)と、工程(A)で得られた造粒物又は成形物を、特定の温度で保持する工程(B)と、工程(B)の後、特定の温度で保持する工程(C)とを含む本発明の製造方法等が挙げられる。

【0015】前記工程(A)に用いる、酸化物(X)又はこれらの複合酸化物としては、上述の例示が好ましく挙げられる。また、それらの原料成分としては、酸化物(X)又はこれらの複合酸化物の原料成分であれば良く、例えば、Co、Ni、Mn及びFeからなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属；これらの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機化合物；これらの炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩等の有機化合物；Liの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機化合物；これらの炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩等の有機化合物等が挙げられる。前記工程(A)に用いる、酸化物(Y)としては、上述の例示が好ましく挙げられる。また、それらの原料成分としては、酸化物(Y)又はそれらの複合酸化物の原料成分であれば良く、例えば、Y、Sc及び3価の希土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属；これらの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機化合物；これらの炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩等の有機化合物；Liの酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機化合物；これらの炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩等の有機化合物等が挙げられる。以上の酸化物(X)、これらの複合酸化物又はそれらの原料成分と、酸化物(Y)又はそれらの原料成分との造粒又は成形時の配合割合は、上述の本発明の正極活物質における酸化物(X)及び酸化物(Y)の好ましい含有割合となるように適宜選択して決定することができる。

【0016】工程(A)において、上記酸化物(X)、これらの複合酸化物又はそれらの原料成分と、前記酸化物

(Y)又はそれらの原料成分とを造粒又は成形するためのバインダーとしては、粉体を造粒又は成形する際に一般に用いられる公知のバインダーを使用することができ、好ましくは、金属元素を含まないポリビニルアルコール等の有機化合物が好ましい。この造粒又は成形は、公知の方法等で行うことができ、造粒する場合には、平均粒径が3~20mm、特に5~10mmとなるように造粒することが好ましく、成形する場合には、平均厚さ3~20mm、特に5~10mmとなるように、例えば、板状等に成形することが好ましい。造粒する場合の平均粒径若しくは成形する場合の厚さが3mm未満の場合には、後述する焼成時に焼結が進み1次粒子が大きくなりすぎたり、また得られる焼成物が単一相になり所望の効果が得られない恐れがあるので好ましくない。

【0017】前記工程(B)において特定温度とは、工程(A)で得られた造粒物又は成形物中に含まれるLi化合物の少なくとも一部が熔融する温度であって、且つ600~800℃の温度である。この温度は、造粒物又は成形物中のLi化合物の少なくとも一部を熔融し、得られる焼成物にLi化合物をなるべく行き渡らせて、反応を円滑に進ませること、酸化物(X)と酸化物(Y)とを選択的に生成させること、酸化物(Y)の形状及び分散状態をコントロールする温度が好ましく、特に、熔融させるLi化合物の融点直上近辺が望ましい。温度をあまり上げすぎると、熔融したLi化合物の粘度が小さくなりすぎて得られる焼結物外へ漏れ出す恐れがあるので好ましくない。この温度における保持時間は、造粒物又は成形物の大きさや処理量により適宜選択することができる。通常は10~300分間が好ましい。

【0018】前記工程(C)において特定温度とは、工程(B)における前記保持温度より高く、且つ800~1100℃の温度、好ましくは900~1000℃である。この温度は、酸化物(X)と酸化物(Y)とを生成させ、また、必要により上述の複合体粒子を生成させる温度である。この工程における温度が、高すぎる場合には、得られる酸化物(X)、酸化物(Y)や複合体粒子の焼結反応が進み、これらの粒径や粒子形状を制御することが困難になり、また、Li成分が揮発飛散して組成バランスが損なわれる恐れがあるため好ましくない。工程(C)における前記温度での保持時間は、酸化物(X)及び酸化物(Y)がそれぞれ均質に生成するのに十分な時間であればよい。短すぎると均質さが損なわれて十分な効果を得ることができず、長すぎると複合体粒子の供給反応が進んで粒子の粒径や粒子形状を制御することが困難になり、また、Li成分が揮発飛散して組成バランスが損なわれる恐れがあるため好ましくない。通常は10~900分間が好ましく、特に60~500分間が望ましい。

【0019】本発明の非水電解液2次電池は、正極活物質粉末を有する正極と、負極と、電解液とを備え、該正極活物質粉末が、前記本発明の正極活物質を含んでおれ

ば良い。負極及び電解液は公知のものを使用することができ、常法に従って非水電解液2次電池を得ることができる。

【0020】

【発明の効果】本発明の非水電解液2次電池用正極活物質は、特定組成の酸化物(X)と酸化物(Y)とを含むので、非水電解液2次電池における負荷特性の改善が良好で、高容量化が実現できる。また、本発明の製造方法では、酸化物(X)、これらの複合酸化物又はそれらの原料成分と、前記酸化物(Y)又はそれらの原料成分とを、バインダーと共に造粒又は成形する工程(A)と、工程(A)で得られた造粒物又は成形体を、特定の温度で保持する工程(B)と、工程(B)の後、特定の温度で保持する工程(C)とを含むので、本発明の正極活物質を効率良く、容易に得ることができる。更に本発明の非水電解液2次電池は、正極活物質として本発明の正極活物質を含むので、優れた放電容量を有し、リチウムイオン2次電池等に有用である。

【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

純度99.8%のコバルトメタル170gと、酸化イッテルビウム(株式会社三徳製、純度99.9%)2.83gとを硝酸に溶解した後、純水で希釈し、2800mlとした。次いで、4Nの水酸化ナトリウム溶液1400mlを加え攪拌した後、ろ過し、水酸化物のケーキを得た。そのケーキを300℃で4時間焼成し、233gの複合酸化物を得た。得られた複合酸化物233gと、炭酸リチウム110gと、複合酸化物に対して40質量%の4質量%ポリビニルアルコール水溶液とを均一に混合した後、造粒機(深江パウテック社製、ハイスピードミキサー)を用いて造粒を行い、平均粒径10mmの造粒物を調製した。得られた造粒物を、炭酸リチウムの融点以上である700℃で60分間仮焼成を行った後、950℃で180分間本焼成を行い粒子状の焼結物を得た。得られた焼結物をICP発光分光分析装置、X線回折装置、電子顕微鏡、ESCAを用いて調査した結果、一次粒子が0.2~1μmであり、二次粒子が8~9μmであった。また、焼結物は、LiCoO₂の粒子表面にLiYbO₂が均一に分散しているものであり、LiCoO₂及びLiYbO₂の含有割合は質量比で99:1であった。

【0022】次に、得られた焼結物である正極活物質粒子と、導電助剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてPTFEとを、質量比で50:40:10の割合で混合し正極合剤を調製し、ステンレス銅板を集電体とした正極を作製した。また、ステンレス銅板を集電体としたリチウム金属の負極を作製した。更にエチレンカーボ

ネートとジメチルカーボネートとを体積比1:1の割合で混合した溶液に過塩素酸リチウムを1mol/lの割合で混合して電解液を調製した。得られた正極、負極及び電解液を用いリチウムイオン二次電池を作製した。得られた電池を充電電流密度3mA/cm²になる条件で充電上限電圧4.3V、放電下限電圧を3Vとして初期放電容量を測定した。結果を表1に示す。

【0023】実施例2

酸化イッテルビウムの使用量を5.66gとした以外は実施例1と同様の操作により正極活物質粒子及びリチウムイオン二次電池を作製し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。

【0024】実施例3

リチウムとイッテルビウムとの原子比が1:1となるように、炭酸リチウムと酸化イッテルビウムとを混合した後、950℃で180分間焼成し、LiYbO₂を得た。得られたLiYbO₂12g、炭酸リチウム90.2g、酸化コバルト200g及び酸化コバルトに対して40質量%の4質量%ポリビニルアルコール水溶液を均一に混合した後、造粒を行い、平均粒径10mmの造粒物を調製した。得られた造粒物を、炭酸リチウムの融点以上である700℃で60分間仮焼成した後、950℃で180分間本焼成を行い粒子状の焼結物を得、更にリチウムイオン2次電池を得、実施例1と同様な評価を行った。結果を表1に示す。

【0025】実施例4

実施例3において、酸化物(Y)であるLiYbO₂の含有割合における初期放電容量の影響を測定するために、造粒物調製時のLiYbO₂の添加量を調整し、得られる正極活物質粒子中のLiYbO₂の含有割合が0.01~30質量%となるように変化させて上記と同様に正極活物質粒子を調製した。得られた正極活物質中のLiYbO₂の含有割合はIPC分析により測定した。次に、得られたそれぞれの正極活物質を用いて実施例1と同様にリチウムイオン2次電池を作製し、初期放電容量を測定した。結果を図1に示す。図1より、酸化物(Y)の含有割合が0.01~20質量%で高い放電容量が得られ、特に0.1~5質量%程度でより高い放電容量が得られることが判った。また、酸化物(Y)の含有割合が20質量%を超えると割合が高くなるに従い電容量が低下することが判った。

【0026】また、酸化物(Y)であるLiYbO₂の粒子径における初期放電容量の影響を測定するために、得られる正極活物質中のLiYbO₂粒子の一次粒子径の平均が0.01μm、0.05μm、0.1μm、0.2μm、0.5μm、0.7μm、1.0μm、1.5μm、2.0μm、5μm、10μm、15μm、20μm、25μm及び30μmとなるように実施例3に記載の方法に準じて正極活物質粒子を得、更にリチウムイオン二次電池を作製して各初期放電容量を測定した。結

果を図2に示す。

【0027】実施例5～7

酸化イットリビウムの代わりに、Gd、Ce又はSmの化合物を用いた以外は、実施例1と同様に正極活物質粒子を得、更にリチウムイオン二次電池を作製して同様な評価を行なった。結果を表1に示す。

【0028】実施例8

実施例3と同様な方法で調製したLiYbO₂ 4.2gと、炭酸リチウム84.6gと、酸化マンガン200gと、酸化マンガンに対して40質量%の4質量%ポリビニルアルコール水溶液とを均一に混合した後、造粒を行い、平均粒径10mmの造粒物を調製した。得られた造粒物を炭酸リチウムの融点以上の700℃で60分間仮焼成を行った後、950℃で180分間本焼成を行い粒状の焼結物を得、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製し、同様な評価を行った。結果を表1に示す。

【0029】実施例9

実施例8において、仮焼成温度又は本焼成温度の一方を300～1000℃又は600～1300℃の範囲で変化させ、粒状の焼成物及びリチウムイオン二次電池を作製し、それぞれの焼成温度における初期放電容量に対する影響を測定した。本焼成温度を変化させた際の初期放電容量の変化を示す結果を図3に、仮焼成温度を変化させた際の初期放電容量の変化を示す結果を図4にそれぞれ示す。図3及び4より明らかなように、本焼成温度は800～1100℃が好ましく、仮焼成温度は600～800℃が好ましいことが判った。

【0030】実施例10

*

【表1】

	酸化物(X)	酸化物(Y)	酸化物(Y)の含有割合(質量%)	一次粒子径(μm)	二次粒子径(μm)	複合粒子の有無	初期放電容量(mAh/g)	300サイクル後の容量維持率
実施例1	LiCoO ₂	LiYbO ₂	1	0.2～1	8～9	有り	152	88
実施例2	LiCoO ₂	LiYbO ₂	2	0.2～1	8～9	有り	158	89
実施例3	LiCoO ₂	LiYbO ₂	5	0.2～1	8～9	有り	142	83
実施例5	LiCoO ₂	LiGdO ₂	2	0.2～1	8～9	有り	146	86
実施例6	LiCoO ₂	LiCeO ₂	2	0.2～1	8～9	有り	148	86
実施例7	LiCoO ₂	LiSmO ₂	2	0.2～1	8～9	有り	150	87
実施例8	LiMn ₂ O ₄	LiYbO ₂	2	0.2～1	8～9	有り	136	71
比較例1	LiCoO ₂	—	0	0.2～1	8～9	無し	130	78
比較例2	LiMn ₂ O ₄	—	0	0.2～1	8～9	無し	113	70

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3で行った、酸化物(Y)であるLiYbO₂の含有割合における放電容量の影響を測定した結果を示すグラフである。

【図2】実施例3で行った、酸化物(Y)であるLiYbO₂の粒子径における放電容量の影響を測定した結果を示すグラフである。

* 水酸化ニッケル、酸化コバルト及び炭酸リチウムを、リチウム、コバルト、ニッケルが原子比で2：1：1になるよう秤量し、それらを均一混合した後、850℃で8時間酸素雰囲気中で焼成し、酸化物(X)であるLiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂を得た。またNi_{0.9}Mn_{0.1}(OH)₂に、Li₂CO₃をNi+Mn：Liが1：1になるよう秤量混合した後、上記と同様な焼成を行い、酸化物(X)であるLiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂を得た。次いで、得られたそれぞれの酸化物(X)に対して、LiYbO₂の割合が5質量%になるように添加し、正極活物質を得た。得られた正極活物質について実施例1と同様に初期放電容量を測定した。その結果、酸化物(X)としてLiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂を用いた場合には145mAh/g、LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂を用いた場合には150mAh/gであった。これに対して、酸化物(Y)としてのLiYbO₂を混合しなかった場合には、共に135mAh/gであった。

【0031】比較例1

正極活物質として、酸化物(X)としてのLiCoO₂からなる正極活物質を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製して同様な評価を行なった。結果を表1に示す。

【0032】比較例2

正極活物質として、酸化物(X)としてのLiMn₂O₄からなる正極活物質を用いた以外は、実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製して同様な評価を行なった。結果を表1に示す。

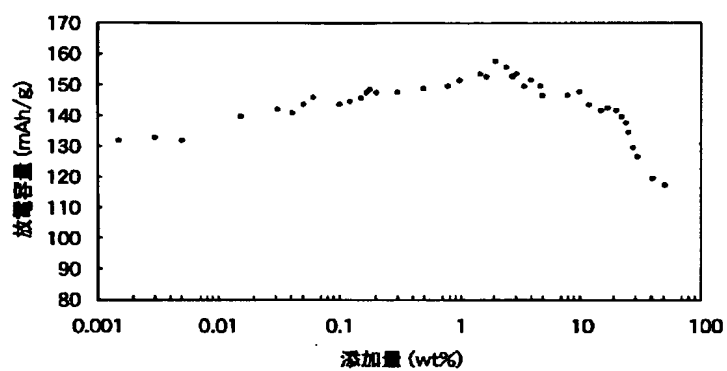
【0033】

示すグラフである。

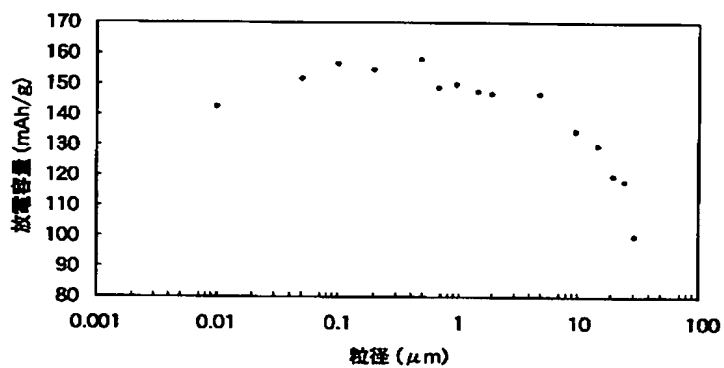
【図3】実施例8で行った、本焼成温度を変化させた際の初期放電容量の変化を示すグラフである。仮焼成温度を変化させた際の初期放電容量の変化を示す結果を

【図4】実施例8で行った、仮焼成温度を変化させた際の初期放電容量の変化を示すグラフである。

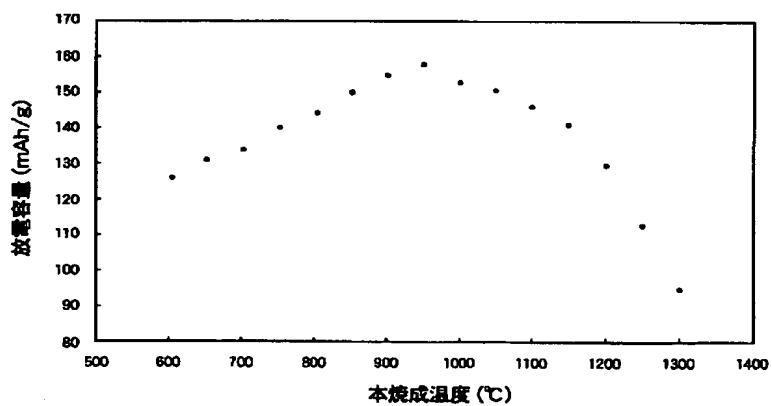
【図1】



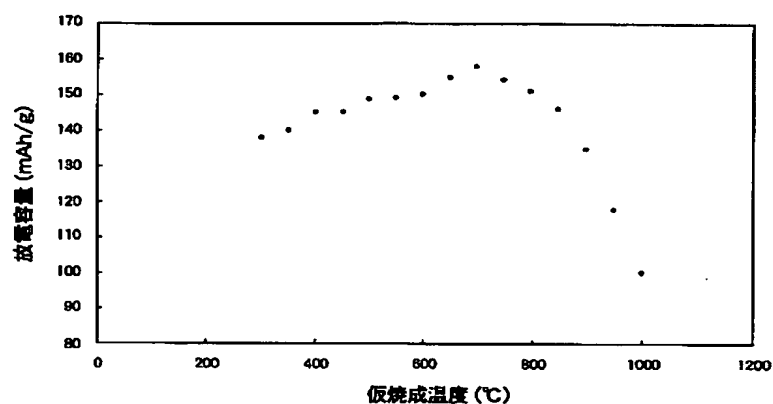
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小野 茂
 兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34
 株式会社三徳内
 (72)発明者 室田 忠俊
 兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34
 株式会社三徳内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AK18 AL12 AM03
 AM05 AM07 CJ01 CJ02 CJ06
 CJ08 CJ22 CJ28 HJ00 HJ01
 HJ02 HJ05 HJ14
 5H050 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09
 CA29 DA11 GA02 GA06 GA08
 GA10 GA22 GA26 HA01 HA02
 HA05 HA14 HA20